

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-115313

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl. B41M 5/26
 G11B 7/00
 G11B 7/135
 G11B 7/24
 G11B 7/24

(21)Application number : 09-337991

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 21.11.1997

(72)Inventor : YAMADA KATSUYUKI
 NAKAMURA YUKI
 NODA EIJI
 HATTORI TAKASHI
 AIHARA KENICHI
 OMI FUMIYA
 KANEKO YUJIRO

(30)Priority

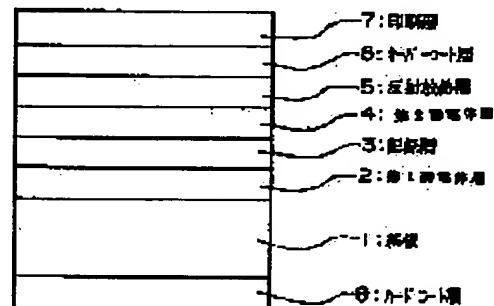
Priority number : 09239557 Priority date : 15.08.1997 Priority country : JP

(54) PHOTO-RECORDING MEDIUM, AND ITS RECORD -REPRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure a reproduction interchangeability with DVD disks by specifying the composition ratios of Ag, In, Sb, Te and N and/or O which are constituent elements of the recording layer.

SOLUTION: This photo-recording medium has a first dielectric layer 2, a recording layer 3, a second dielectric layer 4, an alloy layer 5 and a UV effect resin layer 6 on a base plate 1 having a guide groove. Constituent elements of the recording layer 3 are mainly Ag, In, Sb, Te and N and/or O, and respective composition ratios α , β , γ , δ , ϵ ; (ϵ is the total of N and O) (atom %) are $0 < \alpha \leq 6$, $3 \leq \beta \leq 15$, $50 \leq \gamma \leq 65$, $20 \leq \delta \leq 35$, $0 \leq \epsilon \leq 5$, and $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 100$. The recrystallization upper limit linear velocity of the recording layer 3 is 2.5-5.0 m/s.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-115313

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) IntCl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/26

X

G 1 1 B 7/00

G 1 1 B 7/00

L

F

S

Z

7/135

7/135

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-337991

(22) 出願日 平成9年(1997)11月21日

(31) 優先権主張番号 特願平9-239557

(32) 優先日 平9(1997)8月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 山田 勝幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 中村 有希

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 野田 英治

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体及びこれの記録再生方法

(57) 【要約】

【課題】 DVDディスクとの再生互換が行なえる書き換え可能なコンパクトディスク (CD-RW) に有用な相変化形光記録媒体を提供する。

【解決手段】 円盤状の基板上に第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、金属又は合金層、UV硬化樹脂層、該記録層の構成元素が主にAg、In、Sb、Te及びNおよび/またはOであり、それぞれの組成比 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε (ε はNとOの合計) (原子%)が

$$0 < \alpha \leq 6$$

$$3 \leq \beta \leq 15$$

$$50 \leq \gamma \leq 65$$

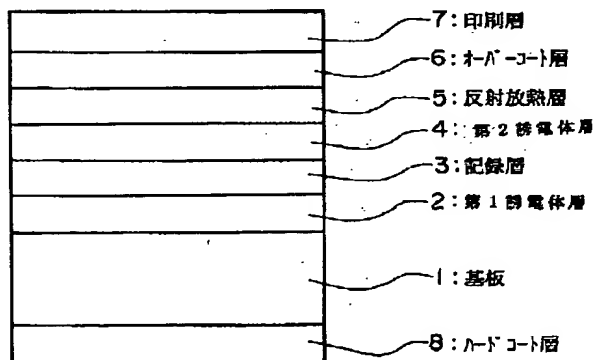
$$20 \leq \delta \leq 35$$

$$0 \leq \varepsilon \leq 5$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta + \varepsilon = 100$$

であって、この記録層の再結晶化上限線速度が2.5～

5.0 m/sであることを特徴とする光記録媒体。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 円盤状の基板上に第 1 誘電体層、記録層、第 2 誘電体層、金属又は合金層、UV 硬化樹脂層の順に積層してなる光記録媒体において、該記録層の構成元素が主に Ag、In、Sb、Te 及び N および/または O であり、それぞれの組成比 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε (ε は N と O の合計) (原子%) が

$$0 < \alpha \leq 6$$

$$3 \leq \beta \leq 15$$

$$50 \leq \gamma \leq 65$$

$$20 \leq \delta \leq 35$$

$$0 \leq \varepsilon \leq 5$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta + \varepsilon = 100$$

であって、この記録層の再結晶化上限線速度が 2.5 ～ 5.0 m/s であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】 780 ± 15 nm と 640 ± 15 nm の再生波長のそれぞれの反射率が 18% 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 3】 書き換え型コンパクトディスク (CD-RW) の記録方法である γ 法で最適記録パワーが見出せなかった場合に選択すべき所定の記録パワーをあらかじめ基板の ATIP 情報に有することを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 4】 初期化後の反射率がその光記録媒体の最高到達反射率の 95% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の光記録媒体。

【請求項 5】 半径 2.2 mm 以内に光記録媒体の製造における初期化工程で記録された情報を有することを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 6】 初期化工程で記録する情報が初期化パワーの変調による反射率のコントラストを利用するものであることを特徴とする請求項 5 記載の光記録媒体。

【請求項 7】 膜厚 2 ～ 6 μ m、鉛筆硬度 H 以上の UV 硬化樹脂層が非グループ面 (鏡面) に有する書き替え型コンパクトディスク (CD-RW) において、その最内周が 22.0 mm 以下であり、該 UV 硬化樹脂層を形成する硬化前の UV 硬化樹脂の室温粘度が 40 cP 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の光記録媒体。

【請求項 8】 2.4 ～ 5.6 m/s の線速度で記録可能な CD-RW ディスクにおいて、2.4 ～ 2.8 m/s の消去パワー/書き込みパワー (P_{2e}/P_{2w}) が 4.8 ～ 5.6 m/s の消去パワー/書き込みパワー (P_{4e}/P_{4w}) より大きいことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の光記録媒体の記録方法。

【請求項 9】 記録の再生が再生線速の増減に応じて再生光パワーを増減させて行なうことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の光記録媒体の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光記録媒体、特に光

ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録・再生を行い、かつ書き換えが可能である相変化形光情報記録媒体、及びこれの再生方法に関し、光メモリー関連機器、特に書き換えに可能なコンパクトディスク (CD-RW) に応用されるものである。

【0002】

【従来の技術】 電磁波、特にレーザービームの照射による記録、再生および消去が可能な光メモリー媒体のひとつとして、結晶-非結晶相間あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化形光記録媒体がよく知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから最近その研究開発が活発になっている。

【0003】 その代表的な例として、USP 3530441 に開示されているように、Ge-Te、Ge-Te-Sn、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-As などのいわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。また安定性、高速結晶化などの向上を目的にして、Ge-Te 系に Au (特開昭 61-219692 号)、Sn および Au (特開昭 61-270190 号)、Pd (特開昭 62-19490 号) などを添加した材料の提案や、記録/消去のくり返し性能向上を目的にして、Ge-Te-Se-Sb、Ge-Te-Sb の組成比を特定した材料 (特開昭 62-73438 号、特開昭 63-228433 号) の提案などもなされている。しかし、そのいずれもが相変化形書換可能な光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足しうるものとはいえない。特に、記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、ならびに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

【0004】 特開昭 63-251290 号では結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単層からなる記録層を具備した光記録媒体が提案されている。ここで、実質的に三元以上の多元化合物単層とは、三元以上の化学量論組成を持った化合物 (例えば In_3SbTe_2) を記録層中に 90 原子% 以上含むものとされている。このような記録層を用いることにより記録、消去特性の向上が図れるとしている。しかしながら消去比が小さい、記録消去に要するレーザーパワーが未だ十分に低減されていないなどの欠点を有している。

【0005】 さらに、特開平 1-277338 号には ($\text{Sb}_a\text{Te}_{1-a}$) $_1$ -yMy (ここで $0.4 \leq a \leq 0.7$ 、 $y \leq 0.2$ であり、M は Ag、Al、As、Au、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Pb、Pt、Se、Si、Sn 及び Zn からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である。) で表される組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体が提案されている。この系の基本

は Sb_2Te_3 であり、 Sb 過剰にすることにより、高速消去、繰り返し特性を向上させ、 M の添加により高速消去を促進させている。加えて、 DC 光による消去比も大きいとしている。しかし、この文献にはオーバーライト時の消去比は示されておらず（本発明者らの検討結果では消し残りが認められた）、記録感度も不十分である。

【0006】同様に、特開昭60-177446号では記録層に $(In_{1-x}Sb_x)_{1-y}My$ ($0.55 \leq x \leq 0.80$, $0 \leq y \leq 0.20$ であり、 M は Au 、 Ag 、 Cu 、 Pd 、 Pt 、 Al 、 Si 、 Ge 、 Ga 、 Sn 、 Te 、 Se 、 Bi である。)なる合金を用い、また、特開昭63-228433号では記録層に $GeTe-Sb_2Te_3-Sb$ (過剰)なる合金を用いているが、いずれも感度、消去等の特性を満足するものではなかった。加えて、特開平4-163839号には記録薄膜 $Te-Ge-Sb$ を合金に N を含有させることによって形成し、特開平4-52188号には記録薄膜を $Te-Ge-Se$ 合金にこれら成分のうちの少なくとも1つが窒化物となっているものを含有させて形成し、特開平4-52189号には記録薄膜が $Te-Ge-Se$ 合金に N を吸着させることによって形成し、これら記録薄膜をそれぞれ設けた光記録媒体が記載されている。しかし、これらの光記録媒体でも十分な特性を有するものを得ることができていない。

【0007】これまでみてきたように、光記録媒体においては、特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

【0008】一方、近年 CD (コンパクトディスク)の急速な普及にともない、一回だけの書き込みが可能な追記型コンパクトディスク ($CD-R$) が開発され、市場に普及されはじめた。しかし、 $CD-R$ では書き込み時に一度でも失敗すると修正不可能なため、そのディスクは使用不能となってしまう廃棄せざるを得ない。したがって、その欠点を補える書き換え可能なコンパクトディスクの実用化が待望されていた。研究開発された一つの例として、光磁気ディスクを利用した書き換え可能なコンパクトディスクがあるが、オーバーライトの困難さや、 $CD-ROM$ 、 $CD-R$ との互換がとりにくい等といった欠点を有するため、原理的に互換確保に有利な相変化形光ディスクの実用化開発が活発化してきた。

【0009】相変化形光ディスクを用いた書き換え可能なコンパクトディスクの研究発表例としては、古谷

(他) : 第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、70 (1992)、神野 (他) : 第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、76 (1992)、川西 (他) : 第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、82 (1992)、T. Handa (et al) : Jpn. J. Appl. Phys., 32 (19

93)、米田 (他) : 第5回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、9 (1993)、富永 (他) : 第5回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、5 (1993) のようなものもあるが、いずれも、 $CD-ROM$ 、 $CD-R$ との互換性確保、記録消去性能、記録感度、書き替えの繰り返し可能回数、再生回数、保存安定性等、総合性能を充分満足させるものではなかった。それらの欠点は、主に記録材料の組成、構造に起因する消去比の低さによるところが大きかった。

10 【0010】これらの事情から消去比が大きく、高感度の記録、消去に適する相変化形記録材料の開発、さらには高性能で書き換え可能な相変化形コンパクトディスクが望まれていた。本発明者等は、それらの欠点を解決する新材料として、 $AgInSbTe$ 系記録材料を見出し提案してきた。その代表例としては、特開平4-78031号、特開平4-123551号、H. Iwasaki (et al) : Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) 461、井手 (他) : 第3回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、102 (1991)、H. Iwasaki (et al) : Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) 5241等があげられる。また、1996年10月には、書き換え可能なコンパクトディスク ($CD-RW$) の規格として、オレンジブックパートIII (ver 1.0) が発行された。

【0011】一方、近年デジタルビデオディスク (DVD) および $DVD-RAM$ 等の開発も活発に行われており、21世紀初期の主要光記録媒体として注目されている。このような環境下で、書き換え可能なコンパクトディスクに、 DVD との再生互換も要求されるようになった。これまでに開発されてきた $CD-RW$ の記録信号は、 DVD の再生波長である650nm付近での反射率および変調度が小さく十分な信号特性が得られていない。オレンジブックパートIII (ver 1.0) は、2×線速度記録 (2.4~2.8m/s) の $CD-RW$ に対する規格であるが、このような低線速度の記録では、記録時間が長くなってしまい、より高速記録の書き換え可能なコンパクトディスクが望まれている。

40 【0012】最近、 $CD-RW$ ディスクの開発とともに、 $CD-RW$ ドライブの開発も進んでおり、それらのマッチング試験も行われるようになった。これらの試験の結果、ドライブの中には、 $CD6\times$ 速度 (7.2m/s) 以上の線速度での再生ではエラーが急増することがわかり、高線速度再生が困難であるものが存在することが分かった。また、ドライブのなかには、オレンジブックパートIIIに記載のγ法では、 $CD-RW$ ディスクへの最適記録パワーを決定することができないものも存在することがわかった。 $CD-RW$ ディスク等の相変化形光記録媒体は、記録層の結晶化処理という初期化工程を有する。初期化状態は、光記録媒体のオーバーライト特

性に敏感に影響し、初期化装置依存性も大きい。しかし、その初期化状態の管理および製造時の初期化装置とディスクとのトレーサビリティ管理は充分に開発されていない。

【0013】これらCD-RWディスクは、CD-ROMディスクと同様に、円盤状のディスクを直接手で扱うため、ディスク表面および裏面に油分やごみが付着する。その際、これらを拭き取るために、布等で拭き取ることが想定される。その時、CD-RWディスクの標準的な基板であるポリカーボネートでは傷がついてしまい、その大きさによっては、記録および再生ができなくなってしまう。その対策として、光記録媒体の非グループ面（鏡面）にUV硬化樹脂層（ハードコート層）を設けることが知られており、光磁気ディスク等では、既に用いられている。この際、ハードコート層の塗りはじめは、基板の金型跡とグループ端の間としなければならない。その技術をCD-RWディスク等の相変形光ディスクに応用した場合、わずかなハードコート層の塗りムラは、初期化不良を生じ、実際の商品に用いられることがなかった。特に、CD-RWディスク等のCD系光ディスクでは、グループ端が半径2.2mmと光磁気記録媒体の2.5mmよりも3mmも内側にきており、グループ端と基板の金型跡がわずか2mmと近接しており、再現性よく、安定にハードコート層を設けることができなかった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】これらの開示技術により、AgInSbTeを記録層とすることによって極めて優れた性能を有する相変形光ディスクを獲得できることは既に明らかであったが、CD-Rとの互換性確保等、上記総合性能を完璧に満足し、新たな市場を形成しえるに足る相変形光ディスクの作製技術を完成させるためには、さらなる改良が望まれていた。

【0015】したがって、本発明の第一の目的は、上記従来技術における問題をすべて解消し、かつDVDディスクとの再生互換を確保できる取り扱いの容易な光記録媒体を提供することにある。本発明の第二の目的は、ディスク回転速度が1.2m/sから5.6m/sの領域で記録消去を行う最適な光記録媒体を提供することにある。本発明の第三の目的は、CD-RWディスクのドライブとのマッチングを向上させたCD-RWディスクを提供することにある。本発明の第四の目的は、CD-RWディスクの製造工程における安定性、歩留りの向上が図られる光記録媒体を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは光記録媒体の改善に鋭意研究を重ねた結果、前記課題の解決に合致する光記録媒体を見出した。すなわち、本発明によれば

(1) 円盤状の基板上に第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、金属又は合金層、UV硬化樹脂層の順に積層し

てなる光記録媒体において、該記録層の構成元素が主にAg、In、Sb、Te及びN及び/又はOであり、それぞれの組成比 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε (ε はNとOの合計) (原子%)が

$$0 < \alpha \leq 6$$

$$3 \leq \beta \leq 15$$

$$50 \leq \gamma \leq 65$$

$$20 \leq \delta \leq 35$$

$$0 \leq \varepsilon \leq 5$$

$$10 \quad \alpha + \beta + \gamma + \delta + \varepsilon = 100$$

であって、この記録層の再結晶化上限線速度が2.5～5.0m/sであることを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0017】また本発明によれば、(2) 780±15nmと640±15nmの再生波長のそれぞれの反射率が18%以上であることを特徴とする上記(1)の光記録媒体、(3)書き換え型コンパクトディスク(CD-RW)の記録方法である γ 法で、最適記録パワーが見出せなかった場合に選択すべき所定の記録パワーをあらかじめ基板のATIP情報に有することを特徴とする上記(1)の光記録媒体、(4)初期化後の反射率がその光記録媒体の最高到達反射率の95%以上であることを特徴とする上記(1)の光記録媒体、(5)半径2.2mm以内に光記録媒体の製造における初期化工程で記録された情報を有することを特徴とする上記(1)の光記録媒体、(6)初期化工程で記録する情報が初期化パワーの変調による反射率のコントラストを利用するものであることを特徴とする上記(5)の光記録媒体、(7)膜厚2～6 μ m、鉛筆硬度H以上のUV硬化樹脂層が非グループ面（鏡面）に有する書き換え型コンパクトディスク(CD-RW)において、その最内周が22.0mm以下であり、該UV硬化樹脂層を形成する硬化前のUV硬化樹脂の室温粘度が40cps以上であることを特徴とする上記(1)の光記録媒体、(8)2.4～5.6m/sの線速度で記録可能なCD-RWディスクにおいて、2.4～2.8m/sの消去パワー/書き込みパワー(P_{2e}/P_{2w})が4.8～5.6m/sの消去パワー/書き込みパワー(P_{4e}/P_{4w})より大きいことを特徴とする上記(1)～(7)の光記録媒体の記録方法、(9)記録の再生が再生線速の増減に応じて再生光パワーを増減させて行なうことを特徴とする上記(1)～(7)の光記録媒体の再生方法、が提供される。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の再結晶化上限線速度とは、本発明者らが見出した相変形光記録媒体の新規な特性値である。この特性値は、所定の線速度で走査している相変形光記録媒体の記録層が光ビームの照射によって熔融したあとに、再結晶化できる上限の線速度のことである。光ビームは、ライターに搭載されているものと類似の半導体レ

レーザの光ビームを用いる。再結晶化上限線速度は、所定の線速で走査している相変化形光記録媒体のグループまたはランドに光ビームを照射したあとのグループまたはランドの反射率の線速度依存性から求められる。その測定結果は、一般的には図9のようになる。このとき、光ビーム照射線速度の増大とともに、急激に反射率が減少しはじめる線速度（図9では、 3.5 m/s ）を再結晶化上限線速度とする。本発明で定義している再結晶化上限線速度は、光ビームのパワーやビームの大きさによっても幾分異なり、波長 780 nm 、 $\text{NA} 0.5$ 程度のピックアップで最大 $\pm 0.5 \text{ m/s}$ 程度の違いがある。再結晶化線速度は、相変化形光記録媒体の性能を左右する。再結晶化線速度が 2.5 m/s より小さいと、高速で再結晶化できないため、初期化プロセスに時間がかかってしまい実用的でない。また、 $\text{CD} 4\times$ 速度での記録では、消去の際、非晶質してしまう。一方、再結晶化線速度が 5.0 m/s をを超えてしまうと、記録する際、非晶質化が不十分となり、良好な信号特性が得られなくなる。

【0019】相変化形光記録媒体を本発明の再結晶化上限線速度に制御するためには、第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、金属又は合金層、UV硬化樹脂層の順に積層した円盤状基板の基板温度を 80°C 以下にすることが望ましい。基板温度が 80°C を越えると、誘電体層およびまたは記録層が部分的に結晶化し所望の再結晶化上限速度から外れたり、図9に示したような反射率が減少する線速度が見出せなくなってしまう。また、そのメカニズムは詳細に分かっていないが、記録層の製膜速度も再結晶化上限速度を左右することが分かった。製膜速度が小さいと再結晶化線速度が遅くなることが分かった。所望の再結晶化上限線速度を得るためには、記録層の製膜速度を 2 nm/s から 30 nm/s とすることが望ましい。 2 nm/s 以下の製膜速度では、再結晶化線速度が 2 m/s 以下に、 30 nm/s 以上では、再結晶化線速度が 5 m/s 以上となってしまう。本発明の記録層組成範囲であっても図9のような反射率が減少する線速度が見出せないものもある。それは、光ビームの照射で、記録層の融点以上に加熱できない場合や記録層は熔融するが再結晶化が速すぎて、評価線速領域では反射率の低下が見出せないときなどがある。

【0020】本発明の光記録媒体の代表例を図1に示す。基本的な構成は、案内溝を有する基板1上に第1誘電体層（第1保護層）2、記録層3、第2誘電体層（第2保護層）4、又は合金層（反射放熱層）5、UV硬化樹脂層（オーバーコート層）6を有する。さらに、好ましくは、オーバーコート層6上に印刷層7、基板1の裏面に、ハードコート層8を有する。

【0021】基板1の材料は通常ガラス、セラミックスあるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コストの点で好適である。樹脂の例としてはポリカーボネート樹脂、

アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などがあげられるが、成型性、光学特性、コストの点で優れるポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。また、基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

【0022】ただし、本発明の光記録媒体を書き換え可能なコンパクトディスク（CD-RW）に応用する場合には、以下のような特定の条件が付与されることが望ましい。この条件は、使用する基板に形成される案内溝（グループ）の幅が $0.25 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 好適には $0.30 \sim 0.55 \mu\text{m}$ 、その案内溝の深さが $250 \sim 650 \text{ \AA}$ 、好適には $300 \sim 550 \text{ \AA}$ となっていることである。基板の厚さは、特に制限されるものではないが、 1.2 mm 、 0.6 mm が好適である。

【0023】記録層3としては、 Ag 、 In 、 Sb 、 Te を含む4元素の相変化形記録材料を主成分として含有する材料が、記録（アモルファス化）感度・速度、消去（結晶化）感度・速度、及び消去比が極めて良好なため適している。しかしながら、 AgInSbTe は、その組成比によって最適な記録線速度が存在する。そのため、目的とする記録線速度および線速度領域によって、 AgInSbTe の組成比を調整する必要がある。これまでの検討の結果、 AgInSbTe 記録層の Te の組成比が記録線速度に高い相関があることが分かっている。

【0024】図2に、種々の組成比を有する AgInSbTe を記録層として作製した相変化形光ディスクの最適記録線速度の Te 組成比依存性を示す。層構成は、ハードコート層 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ / 基板 1.2 mm / 第1誘電体層 100 nm / 記録層 AgInSbTe 25 nm / 第2誘電体層 30 nm / 金属又は合金層（反射放熱層） 140 nm / UV硬化樹脂層（オーバーコート層） $8 \sim 10 \mu\text{m}$ とした。記録は、 $\text{NA} 0.5$ 、 $\lambda = 780 \text{ nm}$ のピックアップを用い、EFM変調による記録をした。記録パルスストラテジは、オレンジブックパートIIIに準拠した（図3）。記録パワー、イレースパワー、バイアスパワーは、 12 mW 、 6 mW 、 1 mW とした。最適記録線速とは、オーバーライト回数がもっとも多くなる線速とした。図2に示すように、最適記録線速と記録層の Te 組成比が $R^2 = 0.9133$ の高い相関があることが分かった。この結果および実験精度 $\pm 1 \text{ at}\%$ を考慮すると、記録線速がどんなに遅くとも（ 0 m/s ）、 Te 組成比は $35 \text{ at}\%$ 以下と推測される。CD線速 $1\times$ 、 $2\times$ 、 $4\times$ 、 $8\times$ に対応した光記録媒体を得るためには、その線速 $1.2 \sim 1.4 \text{ m/s}$ 、 $2.4 \sim 2.8 \text{ m/s}$ 、 $4.8 \sim 5.6 \text{ m/s}$ 、 $9.6 \sim 11.2 \text{ m/s}$ に対応する Te 組成比は、 33 、 30 、 27 、

20 a t %程度と推測される。

【0025】一方、A g I n S b T eを記録層とする相変化形記録媒体は、それらの組成によって、保存信頼性に影響を与える。A gが6 a t %を超えると、オーバーライトシエルの劣化が顕著になる。つまり、製造後数年たって、記録したときに十分な信号が記録できなくなってしまう。また、I nが15 a t %を超えるとアーカイバルの劣化が顕著になり、3 a t %より少ないと記録感度の低下をもたらす。S bは、その組成比が大きい方が、オーバーライトの繰り返し特性に優れるが、65 a t %を超えるとアーカイバル劣化をもたらす。また、アーカイバル劣化の低減に、Nおよび/またはOの添加が効果的である。それによって、アモルファスマークが安定化される。それらのメカニズムの詳細は、必ずしも明確ではないが、膜中への適量のN、Oの混入により、膜密度の減少、微小欠陥の増加等により、構造的には粗の方向に変化する。その結果、N、O無添加の状態に比べ、膜の秩序性が緩和され、保存寿命が向上する。Nおよび/またはOは、T eおよび/またはS bに結合していることがI Rスペクトルから明らかになっている。

【0026】好適なNおよび/またはOの組成比は、これらの総計で5 a t %以下である。5 a t %を超えると、記録層の窒化が進み過ぎてしまい、結晶化が困難になる。その結果、初期化不足や消去比の低減を生じてしまう。記録層へのN、Oの導入はスパッタリング時のアルゴンガスに窒素ガスや酸素ガスを0 m o l %以上10 m o l %以下混合したガスを用いることで得られる。また、窒素ガスとアルゴンガスとの混合ガスを用いることにより記録層へのN、Oの導入を可能にする。混合ガスは所望のモル比であらかじめ混合したガスを用いても、

チャンパー導入時に所望にモル比になるように流量をそれぞれ調整してもよい。

【0027】さらに、Nおよび/またはOの添加効果の一つとして、記録層の再結晶化速度の制御法としても有効である。具体的には、Nおよび/またはOの添加により、再結晶化速度を遅くすることができる。これによって、最適記録速度を制御することができる。これは、同一のターゲットを使っても、記録膜作製時の(N₂及び/又はO₂)/A rガス混合比の制御のみで、相変化光ディスクの最適記録線速度を調整することができる。

【0028】記録膜中のNおよび/またはOの化学結合状態としては、A g、I n、S b、T eのいずれか一種以上と結合していることが望ましいが、特に、T eに結合した状態、具体的には、T e-N、T e-O、S b-T e-Nといった化学結合が存在したときに、O/Wの繰り返し回数の向上に、より効果が大きい。そのような化学結合状態の分析手段としては、F T-I RやX P S等の分光分析法が有効である。例えば、F T-I Rでは、T e-Nによる吸収帯は500~600 c m⁻¹付近にそのピークをもち、S b-T e-Nは、600~65

0 c m⁻¹付近にそのピークが出現する。

【0029】さらに、本発明の記録層材料には、さらなる性能向上、信頼性向上等の目的に他の元素や不純物を添加することができる。一例としては、特願平4-1488号に記載されている元素(B、N、C、P、S i)やO、S、S e、A l、T i、V、M n、F e、C o、N i、C r、C u、Z n、G a、S n、P d、P t、A u等が好ましい例として挙げられる。

【0030】本発明においては、記録層の組成は記録膜を蛍光分析法により測定して得られる値を用いたが、その他にもX線マイクロアナリシス、ラザフォード後方散乱、オージェ電子分光、蛍光X線等の分光法が考えられる。その場合は、蛍光分光法で得られる値との比較検討をする必要がある。また、一般に蛍光分析法の場合、測定値のおよそ±5%は分析誤差と考えられる。2次イオン質量分析法などの質量分析も有効である。記録層中に含まれる物質の観測はX線回折または電子線回折が適している。すなわち結晶状態の判定として、電子線回折像でスポット状乃至デバイリング状のパターンが観測される場合には結晶状態、リング状のパターン乃至ハローパターンが観測される場合には非結晶(アモルファス)状態とする。結晶子径はX線回折ピークの半値幅からシェラーの式を用いて求めることできる。さらに、記録層中の化学結合状態、たとえば酸化物、窒化物等の分析には、F T-I R、X P S等の分析手法が有効である。

【0031】記録層の膜厚としては10~100 n m、好適には15~50 n mとするのがよい。さらに、ジッター等の初期特性、オーバーライト特性、量産効率を考慮すると、好適には15~35 n mとするのがよい。10 n mより薄いと光吸収能が著しく低下し、記録層としての役割を果たさなくなる。また、100 n mより厚いと高速で均一な相変化がおこりにくくなる。このような記録層は、各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。なかでも、スパッタリング法が量産性、膜質等に優れている。

【0032】第1保護層2および第2保護層4の材料としては、S i O、S i O₂、Z n O、S n O₂、A l₂O₃、T i O₂、I n₂O₃、M g O、Z r O₂等の金属酸化物、S i₃N₄、A l N、T i N、B N、Z r Nなどの窒化物、Z n S、I n₂S₃、T a S₄などの硫化物、S i C、T a C、B₄C、W C、T i C、Z r C等の炭化物やダイヤモンド状カーボンなどがあげられる。これらの材料は、単体で保護層とすることもできるが、互いの混合物としてもよい。また、必要に応じて不純物を含んでもよい。必要に応じて、誘電体層を多層化することもできる。ただし、第1保護層および第2保護層の融点は記録層よりも高いことが必要である。このような第1保護層および第2保護層の材料としては、各種気相成長

法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。なかでも、スパッタリング法が、量産性、膜質等に優れている。

【0033】第1保護層の膜厚は、DVD（デジタルビデオディスク）の再生波長である650nmの反射率に大きく影響する。図4に、記録層25nm、第2保護層（屈折率2.0）30nm、反射放熱層140nmのときのグループ反射率の第1保護層（屈折率2.0）厚依存性を示す。780nmと650nmの再生波長でCD-RWディスクの規格である反射率0.15~0.25を満足するためには、第1保護層を65~130nmとすることが要求される。また、650nmの再生波長でも十分な反射率（18%程度）を得るためには、第1保護層を110nm以下とすることが望ましい。したがって、波長780nmでの記録再生および650nmの再生で十分な信号特性を得るためには、第1保護層を80~110nmとすることが好適と判断される。

【0034】第2保護層の膜厚としては、15~45nm、好適には20~40nmとするのがよい。15nmより薄くなると耐熱性保護層としての性能を果たさなくなる。また、感度の低下を生じる。一方、45nmより厚くなると、1.2~5.6m/sの低線速度で使用した場合、界面剥離を生じやすくなり、繰り返して記録性能も低下する。

【0035】反射放熱層5としては、Al、Au、Ag、Cu、Taなどの金属材料、またはそれらの合金などを用いることができる。また添加元素としてはCr、Ti、Si、Cu、Ag、Pd、Taなどが使用される。このような反射放熱層は各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。反射放熱層の膜厚としては、70~180nm、好適には100~160nmとするのがよい。

【0036】反射放熱層の上には、その酸化防止としてオーバーコート層6を有することが望ましい。オーバーコート層としては、スピコートで作製した紫外線硬化樹脂が一般的である。その厚さは、7~15μmが適当である。7μm以下では、オーバーコート層上に印刷層を設ける場合、エラーの増大が認められることがある。一方、15μm以上の厚さでは、内部応力が大きくなってしまい、ディスクの機械特性に大きく影響してしまう。

【0037】ハードコート層としては、スピコートで作製した紫外線硬化樹脂が一般的である。その厚さは、2~6μmが適当である。2μm以下では、十分な耐擦傷性が得られない。6μm以上の厚さでは、内部応力が大きくなってしまい、ディスクの機械特性に大きく影響してしまう。その硬度は、布でこすっても大きな傷がつ

かない鉛筆硬度であるH以上とする必要がある。必要に応じて、導電性の材料を混入させ、帯電防止を図り、埃等の付着を防止することも効果的である。ハードコート層の紫外線硬化樹脂としては、再現性よくかつ精度よく塗布位置を制御するために、粘度が40cps以上のものが望ましい。それによって、精度よく半径20~22mmという狭い領域に精度よくハードコートの端が形成される（図5）。さらに、初期化装置によるマーキングがその領域に形成されると、その精度は、20~21mmとさらに厳しい要求となる。紫外線効果樹脂の粘度を40cps以下とすると、樹脂が流れてしまい、内周の塗りはじめの位置精度が十分でなくなる。その結果、基板の金型の後に紫外線硬化樹脂がかかってしまい、塗り斑を生じてしまう。

【0038】本発明の情報記録媒体の初期化、記録、再生、消去に用いる電磁波としてはレーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波など種々のものが採用可能である。中でも小型でコンパクトな半導体レーザーが最適である。最近、CD-RWドライブの開発も進んでおり、CD-RWディスクとのマッチングテストが行われるようになった。その結果、ドライブとディスクの組み合わせによっては、

1) データを書き込んだ後に、リードインおよびリードアウトを書き込むときに、つまり、記録媒体上をドライブのピックアップがシークしたときに、ピックアップ位置を判別できなくなる、

2) 最適記録パワーを決める時の精度が悪く、場合によっては、最適記録パワーを決定できなくなる、

3) CD6×速度（7.2m/s）以上の高線速再生で、エラーが増大してしまう、といった問題を生じることがわかった。

【0039】これらの問題を検討した結果、上記1)については、初期化不足や初期化不良が原因であることが分かった。初期化不足になると、オーバーライトによって、Rtopの増大を生じる。その結果、プッシュプルやラジアルコントラストの低下を生じてしまい、トラッキングが不安定になり、正確なシークができなくなることが分かった。また、初期化不良になると、プッシュプル信号、Rf信号に乱れを生じてしまい、トラッキングが不安定になり、正確なシークができなくなることが分かった。

【0040】上記2)については、最適記録パワーをγ法で決定する際、記録パワーを増大させたときに、変調度が飽和しないために、最適パワーを決定できなかったためであった。その原因は、初期化不足や初期化不良によるものであった。種々検討した結果、最適記録パワーを精度よく決めるためには、飽和グループ反射率（Rg）の95%以上の初期化状態を達成することが必要と分かった。飽和Rgの95%以上の初期化を達成するためには、パワー、線速、送り速度等の初期化条件の調整

によって可能である。たとえば、図6に示したように、記録パワーの増大、送り速度の低減、初期化線速の低減によって、飽和グルーブ反射率の95%以上が達成される。しかし、初期化状態を管理するためには、複数ある初期化装置と初期化された相変化記録媒体とのトレーサビリティを明確にしなければならない。その方法として、初期化の際に、マーキングする方法が効果的である。マーキングの方法として、グルーブ端よりも内周に、初期化パワーを変調して記録することが好適である(図7)。たとえば、1、2、3、4、5、6号初期化装置に対応した相変化形記録媒体の内周(20mm)に、それぞれ、1、2、3、4、5、6ドットのマーキングを行う。また、初期化装置によって、内周の初期化開始位置を変える方法も効果的である。一方、γ法で決められなかったときのために、使用する最適記録パワーをATIP情報にすることも効果的である。

【0041】上記3)の問題は、ディスクの反射率が18%以下の場合に発生した。したがって、ディスクの反射率を18%以上にするためには、第1保護層を80nm以上とすることで達成される。あるいは記録層のSb組成比を増大させる、第2保護層の厚さを減少させる等によっても達成される。あるいは、基板の溝を広く、浅くすることでも達成される。また、ディスク反射率の増大と同様の効果は、再生光のパワーを1.2mW、1.4mW、1.6mWと増大させることでも達成される。ドライブのばらつきとメディア反射率のばらつきを考慮すると、CD8×(9.6~11.2m/s)で再生するためには、再生光1.2mW以上が好適であった。さらに、CD12×以上の高線速での再生では1.4mW以上が好適であった。しかし再生光1.8mW以上では、100万回以上の再生でエラーの増大が認められた。

【0042】これからは、記録線速のマージンの向上が要求されている。少なくとも、CD-RWディスクでは2×~4×速度の記録が可能なものが必要とされる。2×記録/消去と4×記録/消去とは、相変化記録媒体の結晶化およびアモルファス化の際の冷却速度が異なるため、その制御が重要となる。2×速度では、結晶化容易であるがアモルファス化が困難となる。一方、4×速度では、アモルファス化は容易であるが結晶化が困難となる。特に、4×速度記録時に消去パワーの増大によってRtopが小さくなってしまいう問題がある。従って、4×速度記録では消去パワーをより小さくしたストラテジーが効果的である。具体的には、図8に示すように、2×(2.4~2.8m/s)の消去パワー/書き込みパワー(P_{2e}/P_{2w})で0.50、0.54、4×(4.8~5.6m/s)の消去パワー/書き込みパワ

ー(P_{4e}/P_{4w})でそれぞれ0.46、0.50とすることが効果的である。

【0043】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0044】実施例1~11、比較例1~2

幅0.5μm、深さ35nmのグルーブを有する1.2mm厚の80℃以下に冷却したポリカーボネート基板に、表1に示す第1保護層、記録層、第2保護層、放熱反射層を枚葉形スパッタ装置によって10秒タクトで連続製膜し、次いで、紫外線硬化樹脂のスピンコートによるハードコート、オーバーコートを形成し、相変化形光ディスクを作製した。第1保護層および第2保護層にはZnSSiO₂を用いた。放熱反射層にはアルミニウム合金を用いた。ハードコートの最内周位置は20.5mmに制御した。ついで、大口径のLDを有する初期化装置によって、ディスクの記録層の結晶化処理を行った。初期化条件は、飽和反射率の95%以上を確保できる条件で行った。その際、ディスク内周半径21mmの位置に初期化装置のナンバーを示すドットを初期化装置のパワー変調によって記録した。次いで、オーバーコート層の上に印刷層を形成した。

【0045】このようにして得た相変化形光ディスクの評価は、波長780nm、NA0.5のピックアップを搭載した評価機を用いて行った。記録ストラテジーは、2×の消去パワー/書き込みパワー(P_{2e}/P_{2w})を0.50、4×の消去パワー/書き込みパワー(P_{4e}/P_{4w})を0.46とした。記録パワー、バイアスパワーは、2×記録、4×記録ともに、それぞれ13mW、1mWとした。再生パワーは、1.0mWとした。

【0046】表1に、オーバーライト1000回後のC1エラーを示す。2×記録2×再生では、いずれの実施例も100以下のエラーであり、実用上問題無かった。4×記録2×再生では、1nの組成比が大きいディスクでは、C1エラーが増大する傾向にあった。一方、オーバーコート厚の小さい比較例1では、印刷層による欠陥の増大が認められ、C1エラーが増大した。また、第1保護層が150nmと厚い比較例2では、DVDピックアップ(波長650nm)での再生ができなかった。また、第1保護層が70nmと薄い実施例11では、波長780nmでの反射率が18%以下となり、6×再生でのC1エラーが増大し測定不可となった。しかし、実施例11のサンプルも再生パワーを1.2mWとすると、6×再生でのC1エラーが250cpsまで低減された。

【0047】

【表1】

15

16

		第1保護層	記 録 層					第2保護層	反射放電層	オーバーコート層	ハードコート層	DOW後の2×再生C1エラー		DOW後の6×再生C1エラー		550nm再生	再結晶化と線速度(m/s)によるビームパワー(2mV、200mV、NA 0.5)			
			組 成(wt%)									膜厚(nm)	膜厚(nm)	膜厚(nm)	膜厚(nm)			2×記録CPI	4×記録CPI	2×記録CPI
			As	In	Si	Te	N													
実施例	1	120	6	15	15	24	0	25	15	70	7~12	3~5	80	400	測定不可	OK	2.5~5.0			
	2	110	6	12	50	24	0	25	25	140	7~12	3~5	60	310	測定不可	OK	2.5~5.0			
	3	100	5	9	58	30	0	25	25	140	7~12	3~6	40	140	550	OK	2.5~5.0			
	4	95	5	7	58	30	0	22	30	150	7~12	3~6	20	60	210	OK	2.5~5.0			
	5	95	5	6	60	22	1	25	35	150	7~12	3~6	12	22	110	OK	2.5~5.0			
	6	95	5	5	60	30	0	22	35	160	7~12	3~6	12	26	110	OK	2.5~5.0			
	7	95	4	2	60	22	0	16	20	160	7~12	3~6	12	26	160	OK	2.5~5.0			
	8	90	3	5	62	30	0	25	40	180	7~12	3~6	24	26	110	OK	2.5~5.0			
	9	90	2	6	62	29	1	20	20	100	3~12	3~6	20	96	10	OK	2.5~5.0			
	10	80	1	6	62	22	2	20	25	120	10~15	3~6	22	62	310	OK	2.5~5.0			
比較例	11	70	1	9	15	22	5	15	15	140	9~15	4~7	26	40	測定不可	OK	2.5~5.0			
	1	95	5	6	60	22	1	25	35	150	3~7	3~6	150	480	180	OK	2.5~5.0			
	2	150	5	5	10	30	0	22	25	160	7~12	3~6	12	26	12	NG	2.5~5.0			

【0048】

【発明の効果】

1) 請求項1の発明によれば、光記録媒体の各層の膜厚および記録層の組成を特定化することで、低線速領域(1.2~5.6m/s)での総合性能に優れ、かつデジタルビデオディスクと再生互換を有する相変変化形光記録媒体が得られる。

2) 請求項2の発明によれば、CD再生波長とDVD再生波長のいずれも18%以上の反射率を有することで、高速再生可能かつ、デジタルビデオディスクと再生互換を有する相変変化形光記録媒体が得られる。

3) 請求項3の発明によれば、あらかじめ、最適記録パワーを基板のATIP情報に有するため、最適記録パワーを見出せなくても、エラーを発生することがない光記録媒体が得られる。

4) 請求項4の発明によれば、初期化が十分にされているため、最適記録パワーの精度が向上し、かつオーバーライトによる反射率変動も小さく、ピックアップが記録媒体上をシークしても、トラッキングが安定している、低線速領域(1.2~5.6m/s)での総合性能に優れ、かつデジタルビデオディスクと再生互換を有する相変変化形光記録媒体が得られる。

5) 請求項5の発明によれば、光ディスクの内周に、初期化装置ごとに異なるマークがあるため、光ディスクがどの初期化装置で初期化されたかが明確になり、初期化の管理が著しく容易になり、初期化管理された低線速領域(1.2~5.6m/s)での総合性能に優れ、かつデジタルビデオディスクと再生互換を有する相変変化形光記録媒体が得られる。

6) 請求項6の発明によれば、光ディスクの内周に、初

期化装置ごとに異なるマークが初期化パワーを変調させて形成することができるため、初期化装置の大幅な改造を必要としない。したがって、コストをほとんど変えずに、初期化管理された低線速領域(1.2~5.6m/s)での総合性能に優れ、かつデジタルビデオディスクと再生互換を有する相変変化形光記録媒体が得られる。

7) CD-RWディスクへのハードコート層の形成を歩留まりよく可能にするため、耐擦傷性が高く、低線速領域(1.2~5.6m/s)での総合性能に優れ、かつデジタルビデオディスクと再生互換を有する相変変化形光記録媒体が得られる。

8) 請求項2の発明によれば、2×CD線速の消去パワー/書き込みパワーを4×CD線速の消去パワー/書き込みパワーより大きくするように記録ストラテジを調整することで、2X~4XC線速に対応した光記録媒体が得られる。

9) 請求項9の発明によれば、再生線速に応じて、再生光パワーを制御することで、より高速な再生を可能とする光記録媒体が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の一例の概略図。

【図2】記録層のTe組成比と最適記録線速との関連を表わした図。

【図3】オレンジブックパートIIIに準拠した記録パルスストラテジを表わした図。

【図4】第1保護層の厚さとグルーグ反射率との関係を表わした図。

【図5】半径20~22mmの領域にハードコートの端が形成される様子を表わした図。

【図6】図6(a)は初期化パワーと飽和グルーグ反射

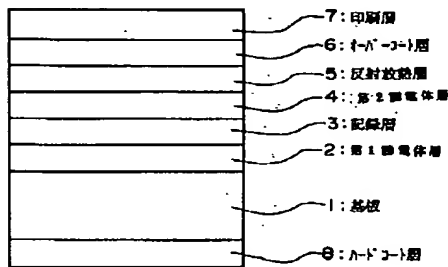
率 (R_g) との関係を表わした図、図6 (b) は送り速度と R_g との関係を表わした図、図6 (c) は線速と R_g との関係を表わした図。

【図7】 グループ端よりも内周に初期化パワーを変調して記録することを説明するための図。

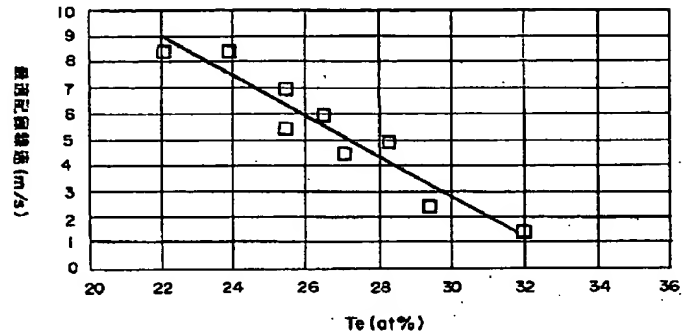
【図8】 図8 (a) は $2 \times CD$ 用記録ストラテジを表わした図、図8 (b) は $4 \times CD$ 用記録ストラテジを表わした図。

【図9】 再結晶化上限線速度を表わした図。

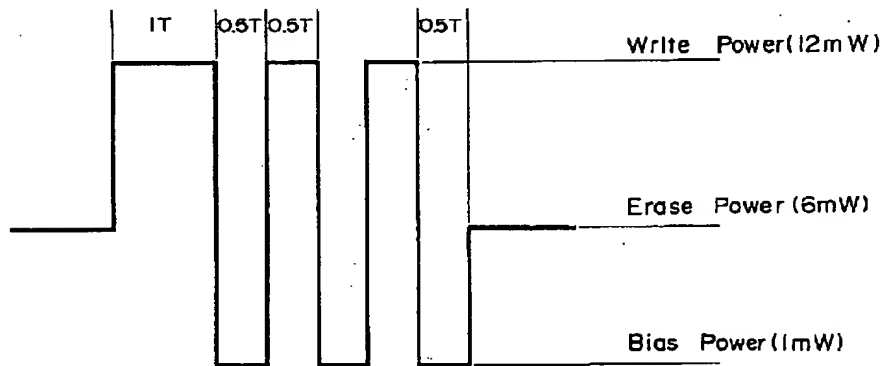
【図1】



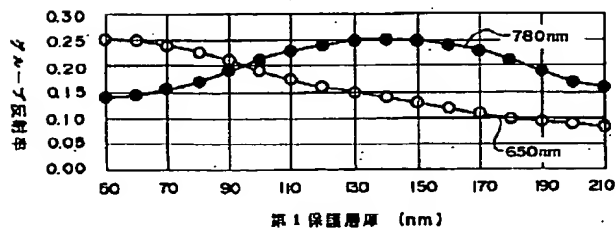
【図2】



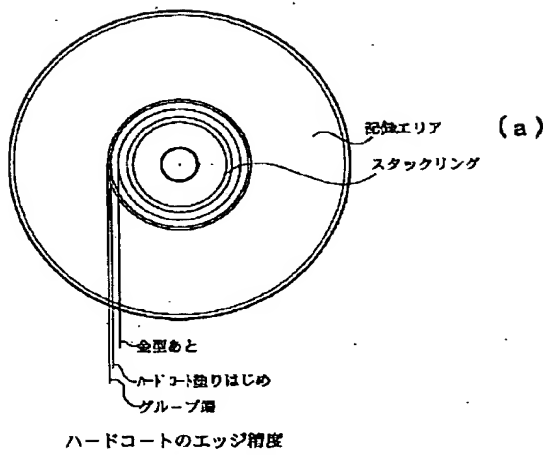
【図3】



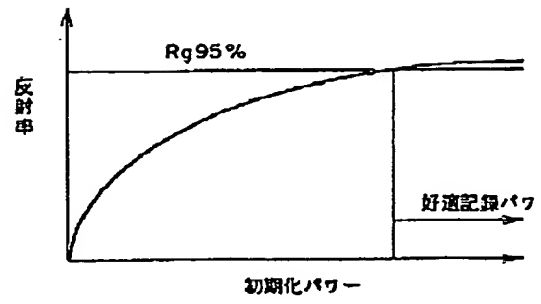
【図4】



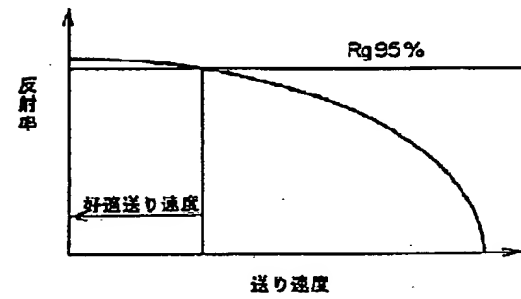
【図5】



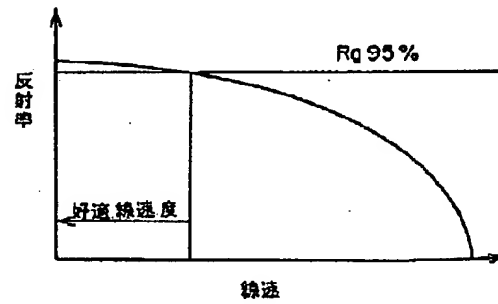
【図6】



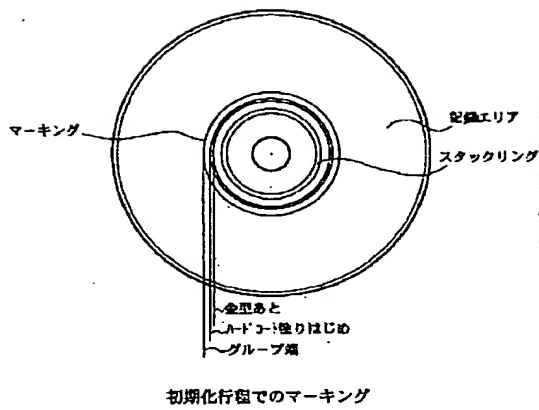
(b)



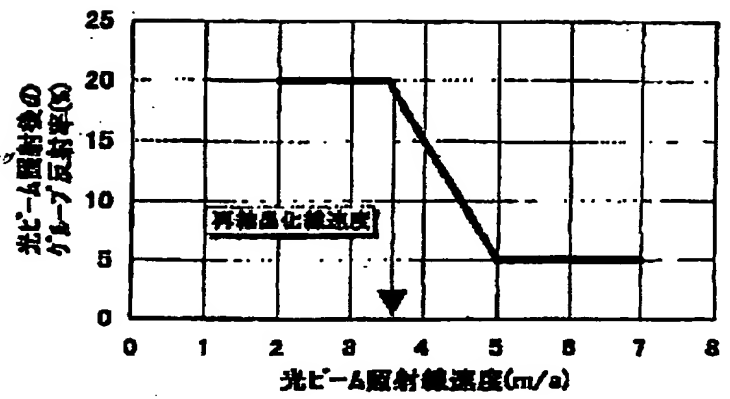
(c)



【図7】

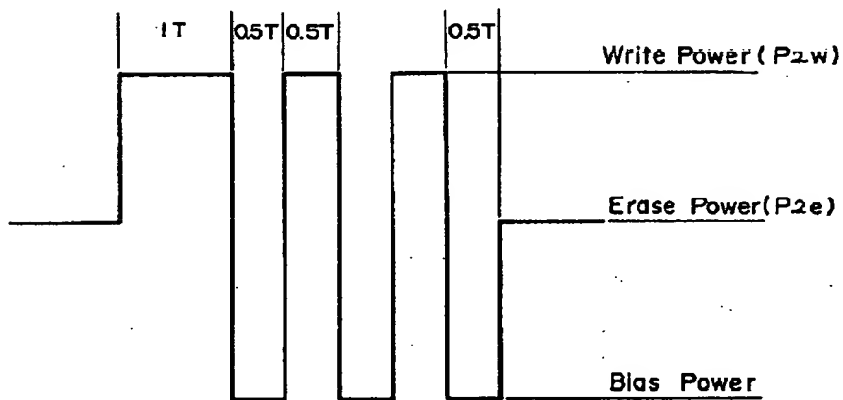


【図9】

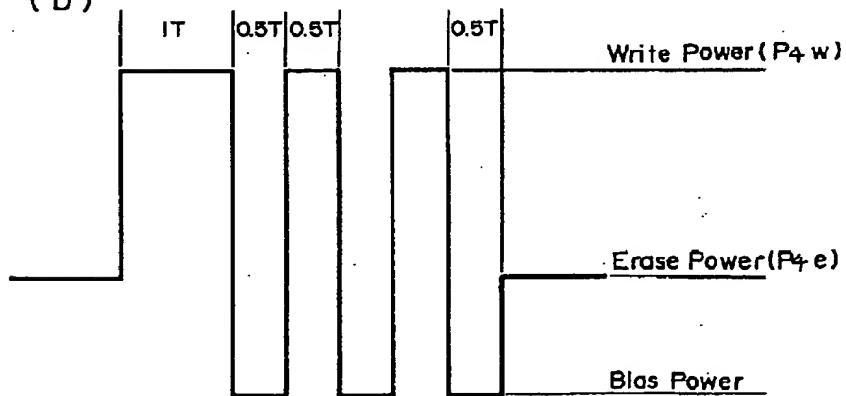


【図8】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 1 1

5 2 2

F I

G 1 1 B 7/24

5 1 1

5 2 2 A

(72)発明者 服部 恭士
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72)発明者 相原 謙一
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72)発明者 近江 文也
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72)発明者 金子 裕治郎
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内